

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2929789号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月3日

(24) 登録日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁴
G 0 1 N 27/00
25/32

識別記号

P I
G 0 1 N 27/00
25/32

K

請求項の数7(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-215905

(22) 出願日 平成3年(1991) 8月1日

(65) 公開番号 特開平5-10901

(43) 公開日 平成5年(1993) 1月19日

特許請求日 平成9年(1997) 9月19日

(31) 優先権主張番号 特願平2-213008

(32) 優先日 平2(1990) 8月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000006284

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 駒林 正士

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三

菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 安倍 逸郎

審査官 鈴木 俊光

(56) 参考文献 特開 昭52-7795 (J P, A)

特開 昭50-110393 (J P, A)

実開 昭55-14878 (J P, U)

特公 昭40-10678 (J P, B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

G 0 1 N 27/00 - 27/24

G 0 1 N 25/22 - 25/46

(54) 【発明の名称】 触媒燃焼式ガスセンサ

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板と、

この絶縁性基板上に配設された熱電対パターンと、

この熱電対パターンの一端部上に絶縁膜を介して被着された触媒担体と、を備えたことを特徴とする触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項2】 上記熱電対パターンは、その一端側から他端側に向かって延在するN型半導体からなる第1の熱電変換物質と、

この第1の熱電変換物質に一端側で接続され、他端側に 10 向かって延在するP型半導体からなる第2の熱電変換物質と、で構成した請求項1に記載の触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項3】 上記熱電対パターンは、一平面に配設された構造を有する請求項1、または、請求項2に記載の

2

触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項4】 上記熱電対パターンは、絶縁膜を介して複数層に積層された構造である請求項1、請求項2、または、請求項3に記載の触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項5】 上記第1および第2の熱電変換物質は、FeS_{1-x}系化合物である請求項2～請求項4のいずれか1項に記載の触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項6】 上記絶縁膜は、上記熱電対パターンの全体を覆うように被着された請求項1に記載の触媒燃焼式ガスセンサ。

【請求項7】 上記絶縁性基板を加熱する加熱手段を有する請求項1または請求項6に記載の触媒燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(2)

特許2929789

【産業上の利用分野】本発明は石油化学工場、鉱山坑内で可燃性ガスによるガス爆発などの災害の発生を未然に防止するために使用される触媒燃焼式ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の触媒燃焼式ガスセンサにおいては、図13に示すように、そのセンサ素子1は、多孔質アルミナに白金やパラジウムを担持した触媒2で、細い（50 μ m程度）白金線コイル3を覆い、これを1、000 $^{\circ}$ C前後の高い温度でピーズ状に焼き固めて作られている。

【0003】このセンサ素子1を300 \sim 400 $^{\circ}$ Cに加熱しておくと、その表面にメタンなどの燃料ガスが接触した場合、通常は炎がつかない程度の希薄なガスでも、貴金属の触媒作用により燃焼が起こる。この結果、素子内部の白金線コイル3の温度が上昇し、その電気抵抗が高くなる。

【0004】一方、貴金属触媒を担持していないアルミナで覆われた補償素子上ではガスが燃焼しないので、その白金線コイルの電気抵抗は変化しない。

【0005】このため、上記センサ素子1と補償素子とを2辺としたブリッジ回路に電圧の差が生じる。この電圧の差は、燃料ガスの爆発下限界までは、ガス濃度按比例した出力として検出される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の触媒燃焼式ガスセンサは、以下の課題があった。すなわち、白金線コイルが50 μ mと細いため、断線し易い。抵抗変化測定形であるため、素子の周囲の温度変化に対する補償回路が必要である。その高感度化に

【0007】

【課題解決のための知見】そこで、本願の発明者は、可燃性ガスの燃焼による温度上昇の検知方法として、薄膜熱電対方式を用いることによって、燃焼による温度上昇と周囲温度との温度差を直接検出することができるため、周囲温度に対する補償回路が不要であること、また、細い白金線を用いることがないので断線の心配がないこと、さらに、リソグラフィ法を用いてわずかな面積に多数の熱電対を形成することができるため、高感度化を

【0008】また、熱電対の材質として、FeSi₃系化合物を用いることによって、耐酸化性が高く、高温でも安定なため、ガスの燃焼に最適な温度で該ガスセンサを動作させることが容易にできること、さらに、ゼーベック係数が高いので、より高感度なセンサを構成することができるとの知見を得た。

【0009】

【発明の目的】本発明は、周囲温度に対する補償回路が不要で、断線の心配がなく、しかも高感度化を実現す

ることができる触媒燃焼式ガスセンサを提供すること、を、その目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る触媒燃焼式ガスセンサは、絶縁性基板と、この絶縁性基板上に配設された熱電対パターンと、この熱電対パターンの一端部に絶縁膜を介して被覆された触媒担体と、を備えている。

【0011】また、上記熱電対パターンは、その一端側から他端側に向かって延在するN型半導体からなる第1の熱電変換物質と、この第1の熱電変換物質に一端側で接続され、他端部側に向かって延在するP型半導体からなる第2の熱電変換物質と、で構成している。

【0012】また、上記熱電対パターンは一平面上に配設された構造を有している。

【0013】また、上記熱電対パターンは、絶縁膜を介して複数層に積層された構造である。

【0014】さらに、上記第1および第2の熱電変換物質は、FeSi₃系化合物である。

【0015】また、本発明に係る触媒燃焼式ガスセンサにあって上記絶縁膜は、上記熱電対パターンの全体を覆うように被覆されたものである。

【0016】また、本発明に係る触媒燃焼式ガスセンサは、上記絶縁性基板を加熱する加熱手段を有している。

【0017】

【作用】本発明によれば、可燃性ガスの燃焼による温度上昇と周囲温度との温度差を熱電対パターンにより直接検出することができるため、その周囲温度に対する補償回路が不要である。

【0018】また、本発明は、細い白金線を用いることがないので断線の心配がない。

【0019】さらに、本発明は、リソグラフィ法を用いることによって、わずかな面積に多数の熱電対を形成することができるため、高感度化を容易に実現することができる。

【0020】また、本発明においては、これらの熱電対パターンを積層化することにより、より高感度のガスセンサを得ることができる。

【0021】また、本発明では、熱電対の材質として、FeSi₃系化合物を用いると、これは耐酸化性が高く、高温でも安定なため、ガスの燃焼に最適な温度でガスセンサとして動作させることが容易にできる。

【0022】また、この化合物はゼーベック係数が高いので、より高感度なセンサを構成することができる。

【0023】絶縁膜で熱電対パターンの全体を覆うことにより、この熱電対パターンが直接ガス中に晒されることがなく、例えば不燃性ガスに晒されているときに熱電対パターンに温度差が生じて起電力を発生するということを、完全に防止することができる。すなわち、ガスセンサの検知性能を安定化することができ、その信頼性を

(3)

特許2929789

5

高めることができる。

【0024】さらに、加熱手段により加熱して触媒を活性化しておくことができ、高感度のガスセンサを得ることができる。

【0025】

【実施例】本発明に係る触媒燃焼式ガスセンサを実施例に基いて以下説明する。図1～図10は本発明の第1実施例を説明するためのものである。

【0026】これらの図において、ガラス等の絶縁性基板11上には、薄膜熱電対パターン12が被着、形成されている。この熱電対パターン12は、第1の線材13と第2の線材14とを交互に直列に接続したもので、全体として歯状に配設されている。

【0027】この熱電対パターン12は、銅-コンスタンタン、アルメル-クロメルなどの一般的な材料で形成してもよいが、 FeSi_2 系化合物で形成することが望ましい。例えば第1の線材13としてp型 FeSi を、第2の線材14としてn型 FeSi_2 を組合せるものとする。あるいは、これらの線材13、14としてB、Te、Sb、Pbの単体、若しくは、その化合物の

内から選択した組合せを用いることもできる。

【0028】そして、その配線パターン12における線材13、14の延在する方向（図1中矢印方向）の両端側（折り返し部分）において、線材13および14は接続されている。この薄膜熱電対パターン12の同方向の一端側の接続部はアルミナなどの絶縁性酸化物の膜15によって被覆されている。この絶縁膜15は Si_3N_4 、 SiO_2 等を用いて成膜することもできる。さらに、この膜15の上には、白金、パラジウム等の触媒を含むアルミナ等による被膜16が真空蒸着等でコーティングされている。

【0029】したがって、この被膜16に被覆された配線パターン12の一端側部分は接続点部分として、また、その他端側部分は冷接点部分として、熱電対を構成するものである。なお、これらの熱電対パターン12において線材13、14の両端部は電極部としてそれぞれリード線を介して電流測定器（または電圧測定器）に接続されている。

【0030】また、このようにして得られたセンサ素子は、触媒、動作温度をかえることによって、検知するガスを選択することができる。

【0031】また、熱電対パターンの繰返し数（線材13、14の接続の数）を増やすことによってその感度を向上させることができる。

【0032】次に、本実施例に係るガスセンサの製法を図3～図10を参照して説明する。

【0033】まず、絶縁性基板11としてアルミナ基板を使用するものとする（図3）。そして、この基板11上に所定パターンのレジスト21を被着し（図4）、さらに、この上から例えばスパッタリングにより FeSi_2

6

膜13を全面に被着する（図5）。このスパッタリング条件は、Arガス圧を、 3×10^{-1} Torrとし、印加電圧はDC1kVであり、その膜厚を $3 \mu\text{m}$ であった。

【0034】次に、レジスト21とともに FeSi_2 膜13をリフトオフして、上記歯状のパターンを基板11上に形成する（図6）。続いて同様の方法で FeSi_2 膜14からなる歯状上のパターンを形成する。なお、これらの線材13、14を薄膜で形成する場合にはスパッタリング、真空蒸着等を、厚膜で形成する場合にはスクリーン印刷等を用いる。

【0035】次いで、第1の線材13と第2の線材14とを結晶化させるためにアニールを行い、熱電対パターン12を完成させる。例えば、これらの線材を FeSi_2 で形成した場合には、 600°C で30分間のアニールを行う。アニールにより熱起電力を高めるものである。

【0036】さらに、この熱電対パターン12を形成する FeSi_2 膜13、14の全面上に例えばスクリーン印刷あるいはスパッタリングや真空蒸着などにより所定の厚さのアルミナ膜15を被着する（図7）。そして、このアルミナ膜15の上面で他端側部分にはレジスト22を被着する（図8）。

【0037】さらに、この上から蒸着等により白金を含む膜16を被着する（図9）。そして、このレジスト22を膜16一部とともに剥離することにより、一端側の上面のみに膜16を残す（図10）。なお、リフトオフプロセス（図8、図9）によらず、アルミナ膜16は例えばエッチングによってその一部を除去してもよい。エッチャントとしては $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 等を使用する。

【0038】このようにして形成されたセンサ素子に対し、線材13、14の電極部にリード線をハンダ付けする。そして、これらリード線を例えば電流測定器に接続する。なお、上記リンググラフィプロセスを各層毎に繰り返すことにより、複数層を積層することができる。

【0039】以上のようにして作製したセンサ素子をヒータ上に配設し、触媒が活性化する温度に加熱し、ガスセンサとして動作させるものである。

【0040】したがって、この被膜16が可燃性ガスにさらされると、触媒によってガスが燃焼しこの被膜16部分の温度が上昇する。この結果、この線材13、14においてその一端側部分が加熱されて高温になり、その他端側部分が低温の状態であると、第1の線材13と第2の線材14とに熱起電力が発生する。

【0041】そして、これらの熱電対パターン12により生じた熱起電力を電流測定器によって測定することによりガスの濃度を検出することができる。

【0042】図11及び図12は、本発明の第2実施例に係る触媒燃焼式ガスセンサを示している。

【0043】これらの図において、ガラス等の矩形の絶縁性基板111上には、薄膜熱電対パターン112が被着、形成されている。この熱電対パターン112は、第

(4)

特許2929789

7

1の線材113と第2の線材114とを交互に直列に接続したもので、全体として櫛歯状に配設されている。この熱電対パターン112は、 FeSi_2 系化合物で形成することが望ましい。例えば第1の線材113としてp型 FeSi_2 を、第2の線材としてn型 FeSi_2 を組合せるものとする。

【0044】そして、その熱電対パターン112における線材113、114の延在する方向（図11中天印方向）の両端側（折り返し部分）において、線材113および114は接続されている。さらに、この両端の熱電対パターン112の全体は、アルミナなどの絶縁性酸化物の膜115によって被覆されている。この絶縁膜115は Si_3N_4 、 SiO_2 等を用いて成膜することもできる。

【0045】ここで、この熱電対パターン12の両端部にてその上部の絶縁膜115には、穴121がエッチング等であけられている。そして、熱電対パターン12の両端部、すなわち線材113または114は、電極部としてそれぞれリード線を介して電極部117、117に接続されている。この電極部117、117は電流測定器にそれぞれ接続されている。

【0046】さらに、この絶縁膜115の上には、白金、パラジウム等の触媒を含むアルミナの被膜116が真空蒸着等でコーティングされている。したがって、この被膜116に被覆された配線パターン112の一側側部分は温接点部として、また、被覆されていない他側側部分は冷接点部として、熱電対を構成するものである。

【0047】さらに、絶縁性基板111の下面には、この下面全面に例えば導電性物質の厚膜または所定厚さの金属箔118（以下、ヒータ）が被着されている。このヒータ118は触媒燃焼式ガスセンサ全体を加熱するものであり、ヒータ118の下面の図中天印方向の両端側には2つのヒータ用電極119（帯状の膜）がそれぞれ被着されている。これらのヒータ用電極119の下面には、2本の支持棒120、例えば金属箔がそれぞれ固着、垂下されている。これらの支持棒120はヒータ用電源（図示していない）に接続されている。なお、これらの支持棒120は、測定部位または装置（図示していない）に燃焼式ガスセンサを固定するためのものである。その他の構成および作用は、上記第1実施例と同じである。

【0048】この実施例に係る触媒燃焼式ガスセンサにおいても、触媒、動作温度をかえることによって、検知するガスを選択することができる。また、熱電対パターン112の繰り返し数（線材113、114の接続の数）を増やすことによってその感度を向上させることができる。さらに、第1実施例と比較すると、絶縁膜115が熱電対パターン112の全体を被覆しガスから保護しているため、可燃性ガスが触媒燃焼式ガスセンサに流

8

入していないときは、熱電対パターン112は温度差を生じることがない。このガスセンサは、支持棒120によって装置表面より所定の高さ位置に固定することができる結果、ガスの流路中に触媒を配置することができ、検出感度を高めることができる。さらに、ヒータ118により加熱しているため、触媒を活性化することができ、触媒上での可燃性ガスの燃焼が容易になり、感度がさらに向上する。なお、ヒータ118による加熱手段を第1実施例に用いてもよい。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る触媒燃焼式ガスセンサは、周囲温度に対する補償回路（補償素子）が不要で、断線の心配がなく、しかも高感度化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係るガスセンサを示すその平面図である。

【図2】本発明の第1実施例に係るガスセンサの縦断面図である。

【図3】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図4】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図5】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図6】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図7】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図8】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図9】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図10】本発明の第1実施例に係るガスセンサの製造方法の一工程を示す断面図である。

【図11】本発明の第2実施例に係るガスセンサを示すその平面図である。

【図12】図11のXII-XII線による矢視断面図である。

【図13】従来のガスセンサの一部を断面して示すその斜視図である。

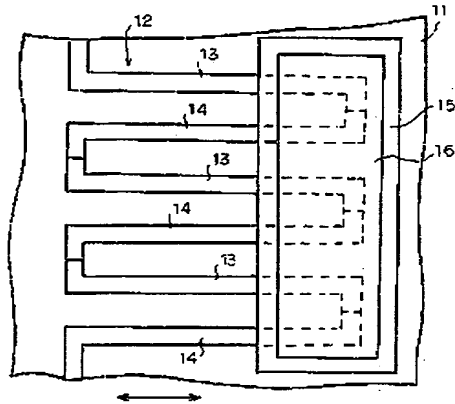
【符号の説明】

- 11 絶縁性基板
- 12 熱電対パターン
- 13 第1の線材
- 14 第2の線材
- 15 絶縁膜
- 16 被膜（触媒担体）
- 118 ヒータ（加熱手段）

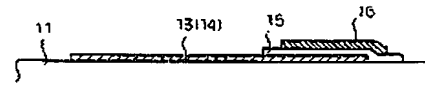
(5)

特許2929789

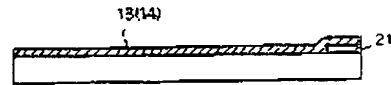
【図1】



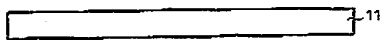
【図2】



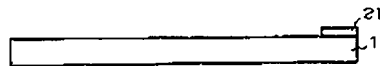
【図5】



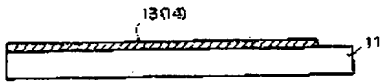
【図3】



【図4】



【図6】



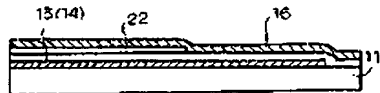
【図7】



【図8】



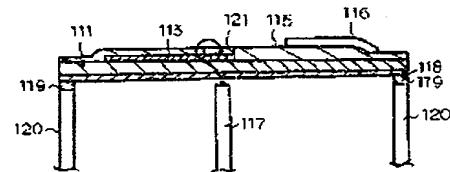
【図9】



【図10】



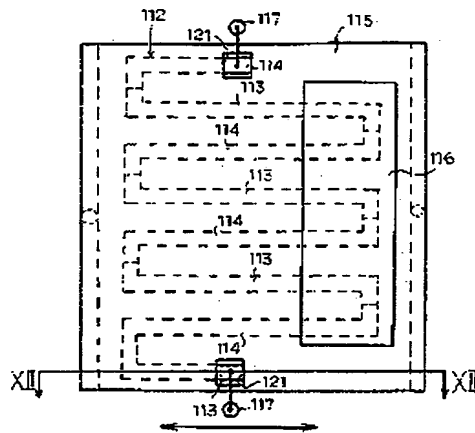
【図12】



(6)

特許2929789

【図11】



【図13】

